Ueber

einige Meta-Derivate der Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Friedrich Katz

aus Freiburg.

Karlsruhe.

Buchdruckerei Walo.

1896.

Ueber

einige Meta-Derivate der Naphtalinreihe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen phil. Facultät der Universität Basel

vorgelegt von

Friedrich Katz

aus Freiburg.

Karlsruhe.

Buchdruckerei Walo.

1896.

Seinen theuren Eltern

aus Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner ganzen Studienzeit auf der Technischen Hochschule zu Theil werden liess.

Gleichzeitig möge es mir vergönnt sein Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. E. Dieckhoff, für das mir während meiner Studienzeit an der Technischen Hochschule erwiesene Wohlwollen meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0097

Einleitung.

Während die den aromatischen Ortho- und Paraverbindungen der Benzolreihe analogen Bisubstitutionsprodukte des Naphtalins schon seit längerer Zeit ziemlich vollständig dargestellt und untersucht worden sind, liegen über die Metaverbindungen (der entsprechenden 1.3. Derivate) nur sehr wenige und, wie sich aus meinen Untersuchungen gezeigt hatte, zum Teil unrichtige Angaben vor. Der Grund hierfür liegt in der schwierigen Beschaffung dieser Isomeren, welche sich selten bei direkter Substitution bilden und deshalb auf Umwegen aus Polysubstitutionsprodukten durch Elimination anderer Gruppen dargestellt werden müssen. Bei einer Durchsicht der Literatur fand ich folgende Angaben über 1.3. Verbindungen des Naphtalins vor.

1. **1.3. Naphtalindisulfosäure** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$.

Dieselbe wurde nach den Patentangaben des D R P 57910 der Badischen Anilin- und Sodafabrik auf folgende Weise dargestellt:
10 kg. Amido-G-Säure werden in 54 L Wasser gelöst; in diese Lösung werden 40 kg Alkohol und eine Mischung von 2 kg Schwefelsäure 66° Be mit 1.5 L Wasser eingetragen. Nachdem auf 0° abgekühlt ist, lässt man ohne die Temperatur von $+6^0$ zu überschreiten in diese Lösung 24 kg Natriumnitrit (96 % enthaltend) in 4 L Wasser gelöst langsam unter Umrühren einlaufen.

Die Diazonaphtalindisulfosäure scheidet sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages ab. Sie wird nach 12 Stunden abgeschleudert, mit dem gleichen Gewicht Alkohol nachgewaschen und gepresst. 10 kg des so erhaltenen Presskuchens der Diazoverbindung werden mit 20 kg Alkohol angerührt und in 120 kg Alkohol eingetragen. Hierauf erhitzt man unter beständigem Rühren solange am Rückflusskühler, bis die Diazoverbindung vollständig zersetzt ist, wovon man sich durch Zusammenbringen einer Probe mit einer alkalischen Lösung von β Naphtoldisulfosäure (R Salz) überzeugt, welche hierbei keine Farbstoffbildung mehr geben darf. Die Naphtalindisulfosäure geht während des Kochens in Lösung und wird nach dem Filtriren der Reaktionsmasse, Abdestilieren des Alkohols und Neutralisieren mit Soda als Natronsalz im Rückstand erhalten. Das Natronsalz der neuen Disulfosäure ist wie auch die freie Säure in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Calcium, Baryum und Bleisalz sind ebenfalls in Wasser leicht löslich. Aus dieser Naphtalindisulfosäure wurde die

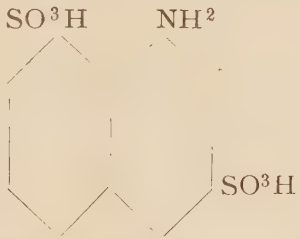
2) **1:3 Naphtolsulfosäure** $C_{10} H_6 OH SO_3H$

erhalten, ebenfalls nach den vorhergehenden genannten Patentangaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

10 kg. des Natronsalzes der Naphtalindisulfosäure 1.3 werden mit 10 kg Aetznatron und 4 L Wasser im Oelbad etwa 1 Stunde auf 200—220° unter beständigem Umrühren erhitzt, beziehungsweise solange bis die von Zeit zu Zeit gezogenen Proben mit Tetrazodiphenyl in bekannter Weise combinirt, eine Zunahme an Naphtolsulfosäure nicht mehr erkennen

lassen. Die Schmelze wird hierauf in 50 L Wasser gelöst und mit einem Gemisch von 16 kg Schwefelsäure 66 ⁰ Be und 30 L Wasser angesäuert. Die sich entwickelnde schweflige Säure wird durch Erhitzen verjagt, hierauf filtrirt. Um die Naphtolsulfosäure abzuscheiden wird mit Soda neutralisirt, zur Trockene verdampft und mit Alkohol extrahiert. Nach dem Abdestilieren des Alkohols bleibt das Natronsalz der Sulfosäure zurück. Dasselbe ist wie die freie Säure in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Eine zweite Darstellung für diese Säure ist in dem Patent von Kalle & Co. 64979. Nach der Angabe dieses Patents soll die entsprechende Naphtylamindisulfosäure 1.3.8



beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren auf höhere Temperatur nicht nur die Amidogruppe (NH^2) gegen Hydroxyl (OH) austauschen, sondern eine Sulfogruppe verlieren. Diese Angabe steht in Widerspruch mit den Angaben der Patentanmeldung F 6691 der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brünning, wonach sich hierbei α Naphtoldisulfosäure bildet. Letztere Angaben sind richtig. Auch ist das Patent von Kalle bereits erloschen.

Eine weitere 1.3 Verbindung, welche ich als Ausgangsmaterial für meine Arbeit wählte, ist die 1.3 Naphtylaminulfmonsoosäure $C_{10}H_6OHSO_3H$.

Diese Sulfosäure kann erhalten werden aus 1.3 Nitronaphtalinsulfosäure, welche sich nach den Untersuchungen von P. T. Cleve B. 19, 2179 in kleiner Menge beim Nitriren von Naphtalinsulfosäure bildet. Nach den Untersuchungen von P. Friedländer und Lucht B. 26. 3028 kann diese Sulfosäure noch erhalten werden durch Elimination einer Sulfogruppe aus 1.3.8 Naphtylamindisulfosäure mittelst Natriumamalgam. Bequemer erhält man sie nach den Patentangaben des D R P 64979 der Firma Kalle & Co. Zu dieser Darstellung der Naphtylaminmonosulfosäure kocht man z. B. eine Mischung von 1 Teil saurem Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit 75% ger. Schwefelsäure 2 Stunden lang und giesst dann die erhaltene klare Lösung in die dreifache Menge Wasser. Die Naphtylaminmonosulfosäure scheidet sich in glänzenden Nädelchen ab.

Auf die Eigenschaften der Sulfosäure werde ich noch im experimentellen Teil zurückkommen.

Von den Derivaten der 1.3 Sulfosäure ist noch die

3) **1.3 Naphtalinchlorsulfosäure** $C_{10}H_6ClSO_3H$.

Dieselbe wurde von Cleve B. 21. 3271 dargestellt. Cleve benützte zur Darstellung der Chlorsulfosäure die Diazosulfosäure der Meta-Amidosulfosäure, welche er erhielt durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd und Alkohol auf die Meta-Amidosäure, welche er durch Reduktion der Nitronaphtalinsulfosäure erhielt. Die Diazosulfosäure löst sich leicht in kalter Chlorwasser-

stoffsäure, beim Erwärmen entweicht Stickstoff und man erhält eine rote Lösung von Chlorsulfosäure. Durch Neutralisation mit Kaliumcarbonat erhält man schwer lösliches vom Farbstoff carminrot gefärbtes Kaliumsalz, welches mit Phosphorpentachlorid unreines Chlorid gibt. Durch Krystallisation erhält man reines Chlorid. Schmelzpunkt 106°.

Nach den Analen 183, 1876, 272 fand ich die Darstellung des

4) **1.3 Dinitronaphtalins** $C_{10}H_6(NO^2)_2$

von Liebermann und Hammerschlag. Dieses Meta-Dinitronaphtalin wird dargestellt durch Elimination einer Amidogruppe aus Dinitronaphtylamin. Liebermann und Hammerschlag bekamen indessen sehr kleine Mengen von Dinitronaphtalin mit der ausdrücklichen Angabe, dass ihnen durch völlige Verharzung die Substanz mehrmals verloren ging. Durch Reduktion erhielten sie das Meta-Naphtylendiamin. Sie stellten die Acetylverbindung desselben her. Doch stimmen die Angaben derselben mit den meinigen nicht überein.

Auf die nähere Darstellung des 1.3 Dinitronaphtalins und des daraus erhaltenen 1.3 Diamins komme ich im experimentellen Teil noch zu sprechen.

Von den nun letzten bekannten 1.3 Derivaten des Naphtalins wären noch das 1.3 Dichlor und 1.3 Dibromnaphtalin zu erläutern.

Das Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ wurde von P. T. Cleve B. 19_{II} 2781 dargestellt, indem er auf das Chlorid der Meta-Amidonaphtalinsulfosäure einen Ueberschuss von Phosphorpentachlorid einwirken liess. Er

erhielt dabei das Dichlornaphtalin in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 106°.

Meldola B. 12. 1691 stellte das Dibromnaphtalin dar.

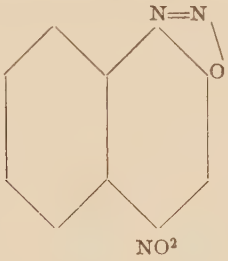
Dieses 1.3 Dibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$ erhielt er aus Dibromnaphtylamin.

Wird Dibromacetylnaphtalid einige Zeit (5-6 Stunden) lang mit starker Natronlauge auf eine Temperatur von etwa 140-150° erhitzt, so wird die Acetylgruppe abgespalten und Dibromnaphtalin schwimmt in Gestalt einer öligen Schicht, die beim Erkalten erstarrt, auf der Oberfläche des Alkalis. Durch Krystallisation erhielt er weisse Nadeln. Durch Diazotieren des Dibromnaphtylamins und Kochen mit Alkohol erhielt er das Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 64°.

Wir sehen aus allem diesem wie wenig diese 1.3 Verbindungen beschrieben sind und es war nun meine Aufgabe, einige Metaderivate darzustellen.

Ich ging von der 1.3 Naphtylaminsulfosäure aus und gelang es mir zunächst durch Schmelzen mit Aetzkali dieselbe in das entsprechende noch nicht dargestellte 1.3 Amidonaphtol überzuführen, das ich durch Darstellung einiger Derivate näher charakterisiert habe. Durch Erhitzen mit conc. Amonniak konnte dasselbe in das zugehörige Meta-Naphtylendiamin übergeführt werden, dessen genauere Beschreibung sich ebenfalls weiter unten befindet. Es ergab sich hierbei, dass die Angaben von Urban B. 20. 973 mit meinen Beobachtungen nicht in Einklang zu bringen waren. Ich wiederholte deshalb die Arbeit des genannten Chemikers und es gelang mir

auch den Grund der Differenz wenigstens wahrscheinlich zu machen. Die Diazoverbindung des Dinitronaphtylamins ist nämlich nur bei Gegenwart von viel überschüssiger starker Säure und auch dann nur kurze Zeit haltbar. Beim Verdünnen zersetzt sie sich unter Entwicklung von salpetriger Säure zu einem beständigen Diazoanhydrid von der Formel:



welches bei Reduktion Diamidonaphtol liefert. Vermeidet man die Entstehung dieser Verbindung unter angegebener Weise, so resultirt reines Dinitronaphtalin, welches bei der Reduktion Naphtylendiamin mit den von mir auf anderem Wege gefundenen Eigenschaften liefert.

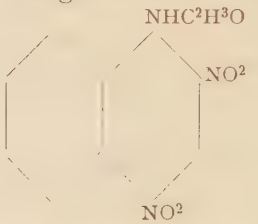
Experimenteller Teil.

Darstellung des Metanaphtylendiamins
nach Urban.

Als Ausgangsmaterial hierzu benützte ich das α Naphtylamin. 100 gr desselben werden mit 200 gr Eisessig und 100 gr Essigsäureanhydrid versetzt und bis znm Aufkochen erhitzt. Eine Probe des gebildeten Acetnaphtalids darf mit conc. Salpetersäure nicht schwarz werden. Lässt man erkalten, so scheidet sich das Acetnaphtalid in weissen Krystallen ab. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln.

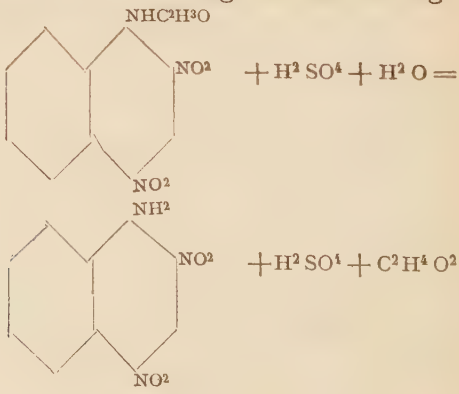
Zur Ueberführung in das Dinitroacetnaphtalid wird das Acetnaphtalid in demselben Gewicht abgeblasener rauchender Salpetersäure versetzt. Es tritt hierbei eine heftige Reaktion ein unter Entwicklung von salpetriger Säure. Nachdem nun die Krystallmasse erstarrt ist, saugt man auf der Saugpumpe möglichst gut von der Säure ab und wascht mit Alkohol nach. Das Waschen mit Wasser ist zu vermeiden, da solches die in der Säure gelösten harzigen Produkte ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig erhält man gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 247°.

Zwecks Verseifung wird die Acetylverbindung



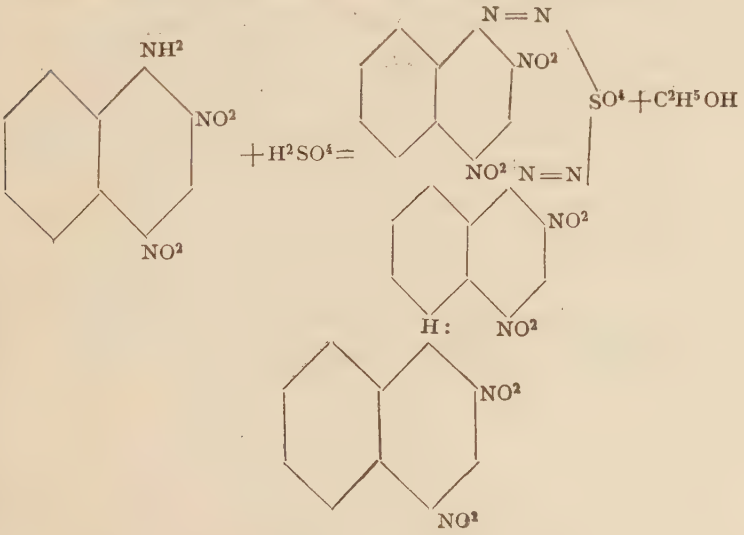
mit verdünnter Schwefelsäure im Verhältniss 1:1 zersetzt und zwar solange auf 100—110° erhitzt bis die anfangs hellgelbe Substanz grünlich erscheint, was gewöhnlich nach 6—8 Stunden vollendet ist. Das Ende des Reaktion kann man auch daran erkennen, dass eine Probe unter dem Mikroskop keine Krystalle mehr zeigt. Sollte die Acetylverbindung beim Verseifen braun geworden sein, so ist es ein Zeichen dass sie unrein ist und muss sie dann aus Eisessig umkrystallisiert werden. Das erhaltene Dinitronaphtylamin wird aus Eisessig, besser einem Gemisch von Alkohol und Aceton umkrystallisiert. Das Dinitronaphtylamin bildet citrongelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 235°

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung.



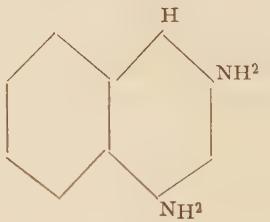
Dieses so erhaltene Dinitronaphtylamin wird nun behufs Ueberführung in das Dinitronaphtalin in viel conc. Schwefelsäure und zwar 10 gr Dinitronaphtylamin in 100 gr conc. Schwefelsäure gelöst und in den auf Wasserzusatz (möglichst wenig Wasser) erhaltenen dicken Brei salpetersaures Gas eingeleitet bis zur klaren Lösung. Alsdann sofort mit dem 4—5fachen Volumen Alkohol versetzt. Es tritt hierbei eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein; nach Beendigung derselben wird nun der Alkohol bis zur Hälfte auf dem Wasserbad verjagt. Es scheidet sich ein Oel aus, welches mit Aether extrahiert wird. Beim Ausschütteln wird Natronlauge zugesetzt um das sich möglicherweise gebildete Naphtol zu entfernen. Nach dem Abheben und Verdunsten des Aethers scheidet sich das Dinitronaphtalin ab. Zur Reinigung wird dasselbe in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Nach dem Filtriren und Verdampfen des Aethers scheidet sich das Dinitronaphtalin in blassgelben Nadeln ab, deren Schmelzpunkt 144° ist.

Die Ueberführung des Dinitronaphtylamins in das Dinitronaphtalin verläuft nach folgender Gleichung:



Durch seinen Schmelzpunkt erweist sich dieses Dinitronaphtalin, welches die beiden Nitrogruppen in demselben Kern und in der α und β Stellung enthält, verschieden von den beiden andern Dinitronaphtalinen, welche bei 270^0 resp. 210^0 schmelzen.

Zur Ueberführung dieses Dinitronaphtalins in das zugehörige Naphtylendiamin habe ich dasselbe mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, wobei ich auf Zusatz von mehr conc. Salzsäure das salzsaure Salz $C_{10}H_6(NH^2HCl)_2$ erhielt. Um die freie Base abzuscheiden, habe ich das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefüllt und nach dem Abfiltriren die klare Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Naphtylendiamin, dessen Constution folgende ist,



aus. Durch umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol erhält man das Diamin in schönen weissen blätterigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 96^0 liegt, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Von Derivaten stellte ich die Acetylverbindung her. Ich erhielt dieselbe durch Erhitzen der freien Base mit Essigsäureanhydrid und Eisessig. Durch Zusatz von Wasser schied sich die Acetylverbindung $C_{10}H_6(NHC^2H^3O)_2$ nach einiger Zeit in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 263^0 ab, welche in Eisessig löslich sind.

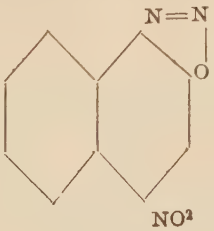
Nach Urban soll die Verbindung bei 154-156° schmelzen, doch ergab sich die Richtigkeit meiner auch aus der Darstellung derselben Verbindung auf ganz anderem Wege. Wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, entsteht beim Verdünnen der Diazoverbindung ein ziemlich beständiges Diazoanhydrid. Um dieses näher kennen zu lernen habe ich dasselbe dargestellt und analysirt.

Die klare Lösung, welche durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in einen Brei von Dinitronaphtylamin entsteht, wird auf Eis gegossen und so rasch wie möglich filtrirt. Nach einiger Zeit scheidet sich dieses Diazoanhydrid im Filtrat ab. Durch Umkrystallisieren aus Aceton erhielt ich gelbe Nadeln, welche sich nach einiger Zeit an der Luft braun färben. Bei 136° zersetzt sich dieses Diazoanhydrid unter plötzlichem Verpuffen.

Eine Stickstoffanalyse ergab folgendes Resultat 0,151 gr Substanz ergaben bei 769 mm Bar. und einer Temp. von 16° ein Vol. v. 25 cbcm N

Berechnet	Gefunden
N = 19.5 %	19.5 %.

Die Constitution des Diazokörpers ist folgende:



Zur Darstellung des Metanaphtylendiamins benützte ich einen andern Weg, als den, welcher von Urban angegeben war, nämlich ich ging von der 1.3 Naphtylaminsulfosäure aus.

Diese Naphtylaminsulfosäure wird, wie ich schon in der Einleitung erwähnt habe, folgendermassen dargestellt: kocht man eine Mischung von 1 Teil saurem Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit 75%ger Schwefelsäure 2 Stunden lang und giesst dann die erhaltene klare Lösung in die dreifache Menge Wasser, so scheidet sich die Naphtylaminsulfosäure in glänzenden Nädelchen ab. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem viel leichter löslich und giebt leicht lösliche Alkalisalze. Das Natronsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz gefällt; das etwas schwerer lösliche Barytsalz krystallisiert in glänzenden Blättchen.

Eine Analyse des Baryumsalzes $(C_{10}H_6NH^2SO_3)_2Ba+H^2O$ ergab folgendes:

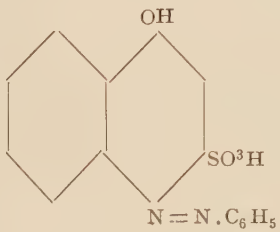
Berechnet	Gefunden
$Ba = 22.7\,\%$	$22.5\,\%$
$H^2O = 3.3\,\%$	$3.0\,\%$

Die Diazoverbindung ist ziemlich schwer löslich.

Aus dieser Naphtylaminsulfosäure stellte ich die 1.3 Naphtolsulfosäure her und zwar folgendermassen: 24 gr der Naphtylaminsulfosäure werden in Amoniak gelöst, mit der berechneten Salzsäure versetzt und mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotirt. Die erhaltene Diazoverbindung, welche aus feinen Nadeln besteht, wird abgesaugt und getrocknet. Nach diesem wird dieselbe mit 200 gr Wasser und 20 gr

conc. Schwefelsäure in einer Schale solange erhitzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Alsdann wird die klare Lösung, welche intensiv braun gefärbt ist, mit der berechneten Menge Barythydrat heiss versetzt. Nach dem Filtriren wird die klare Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Da nun das Barytsalz, welches ich auf diese Weise erhielt, nicht gut zur Krystallisation gelangte, so stellte ich aus demselben das Zinksalz dar und zwar einfach durch Ausfällen des Baryums mittelst Zinkvitriol. Nach dem Filtriren wurde das Filtrat mit einer conc. Chlorzinklösung versetzt. Das Zinksalz $(C_{10}H_6OH.SO_3)_2$ Zn schied sich nach einiger Zeit als gallertartige Masse ab, woraus ich durch mehrmaliges Umkrystallisieren feine Nädelchen erhielt.

Durch Combination der 1 . 3 Naphtolsulfosäure mit Diazobenzolchlorid erhielt ich einen roten schillernden Farbstoff, dessen alkalische Lösung bläulich fluoreszirt. Ich habe den Farbstoff auf Wolle ausgefärbt und erhielt dabei eine rote Ausfärbung, jedoch nicht so intensiv wie der Farbstoff der Combination der Para-Naphtolsulfosäure mit Diazobenzolchlorid, welchen ich ebenfalls zum Unterschied auf Wolle ausgefärbt habe. Die Constitution des Farbstoffes der 1 . 3 Naphtolsulfosäure ist folgende:



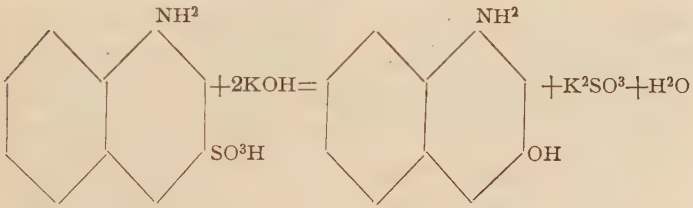
Um auf die 1.3Naphtylaminsulfosäure wieder zurückzukommen, stellte ich aus dieser wie schon am Schluss der Einleitung erwähnt habe, durch Schmelzen mit Aetzkali das 1.3 Amidonaphtol dar und zwar auf folgende Weise: 250 gr Aetzkali werden in einem Tiegel auf 240° erhitzt und dann unter Umrühren langsam 50 gr 1.3Naphtylaminsulfosäure eingetragen. Die Masse wird zuerst dickflüssig, dann dünnflüssig und in diesem Zustand wird dieselbe in eine Schale gegossen. Nach diesem wird Wasser zugegeben um die Schmelze vollständig zu lösen. Man muss darauf achten, dass man die Schmelze im Tiegel nicht zu lange stehen lässt, da sich dieselbe an der Luft oxydirt. Nach dem Auflösen der Schmelze wird dieselhe mit conc. Salzsäure angesäuert bis zur schwachsauren Reaktion. Da sich die Lösung beim Versetzen mit Salzsäure ziemlich stark erwärmt, so lässt man bis zum Erkalten stehen und filtrirt dann. Die klare Lösung wird entweder mit Natronlauge versetzt, jedoch muss man hierbei vorsichtig sein, da sich das Amidonaphtol in einem Ueberschuss von Natronlauge wieder auflöst. Besser ist das Versetzen der klaren Lösung mit Natriumacetat. Das gebildete Amidonaphtol wird abgesaugt, getrocknet und aus Alkohol oder Xylol umkrystallisiert.

Das Amidonaphtol $C_{10}H_6NH^2OH$ bildet feine Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Xylol, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform. Das Amidonaphtol fängt bei 185° an schwarz zu werden. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft langsam braun. Selbst in starkem Amoniak ist das Amidonaphtol in der Kälte nicht löslich.

Eine Stickstoffbestimmung dieses Körpers ergab folgendes: 0.1705 gr Substanz gaben bei 771^{mm} Barometerstand und 18^0 ein Vol. v. 13 cbcm. N

Berechnet	Gefunden
N = 8.8 %	N = 8.6 %

Die Reaktion zur Darstellung des Amidonaphtols verläuft nach folgendem Schema:



Von Salzen des Amidonaphtols habe ich dargestellt:

1. Salzsaures Salz: $C_{10}H_6OHNH^2HCl$ feine Nadeln, welche sich leicht lösen in Wasser, unlöslich sind in Salzsäure,
2. Schwefelsaures Salz: $C_{10}H_6OHNH^2H^2SO^4$ ebenfalls Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Schwefelsäure,
3. Die Acetylverbindung $C_{10}H_6OHNHC^2H^3O$ erhielt ich durch Erhitzen von Amidonaphtol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid. Auf Zusatz von etwas Wasser schied sich nach längerem Stehen die Acetylverbindung in farblosen Nadeln ab. Dieselben besitzen den Schmelzpunkt 179^0. Sie sind leicht löslich in Eisessig.

Eine Analyse der Acetylverbindung $C_{10}H_6OHNHC^2H^3O$ ergab folgendes Resultat

0.14835 gr Substanz gaben:
0.0700 gr H^2O; 0.3878 gr CO^2

Berechnet	Gefunden
C = 71.6 %	71.34 %
H = 5.4 %	5.31 %

Farbenreaktionen des Amidonaphtols.

1. Die wässerige Lösung des Amidonaphtols färbt sich mit Eisenchlorid: braun.
2. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid: in der Kälte schwach braunviolet, beim Erwärmen braun.

Die alkalische Lösung färbt sich mit Diazosulfanilsäure: oranggelb, wird von Säuren braungelb, von Eisessig nicht verändert. Die alkalische Lösung wird angesäuert beim Kochen gelb, in essigsaurer Lösung braun. Das Natronsalz von der Combination des Amidonaphtols mit Diazosulfanilsäure bildet gelbe feine Nadeln.

Die salzsaure Lösung des Amidonaphtols wird von Nitrit gelb gefärbt und wird sehr bald dunkelbraun violett und scheidet ebenfalls Flocken und metallisch glänzende Häute ab.

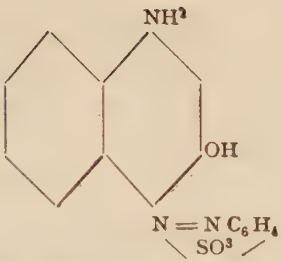
Die salzsaure Lösung bildet mit Diazosulfanilsäure einen in Säuren schwer löslichen gelben Niederschlag, welcher sich in Amoniak leicht löst. Das Amoniaksalz bildet feine gelbe seidenglänzende Nädelchen.

Amidonaphtol combinirt mit Diazosulfanilsäure:

in Natronlauge
in Salzsäure
in Essigsäure } oranggelb.

Da die freie Base des Farbstoffes nicht gut krystallisirte, so stellte ich das Natronsalz desselben her. Ich habe ebenfalls diesen Farbstoff auf Wolle ausgefärbt und erhielt dabei eine oranggelbe Ausfärbung.

Die Constitution dieses Farbstoffes ist folgende:



Im weiteren versuchte ich nun die Dioxyverbindung des Amidonaphtols darzustellen, jedoch alles blieb resultatlos. Ich erhitzte zuerst das salzsaure Salz mit Wasser im geschlossenen Rohr im Schiessofen. Es fand jedoch eine Verharzung der Substanz statt. Auch der Versuch das salzsaure Salz mit Wasser am Rückflusskühler zu erhitzen, scheiterte, da ebenfalls eine völlige Verharzung stattfand.

Ich musste nun diese Versuche aufgeben und ging zur Ueberführung des Amidonaphtols in das Naphtylendiamin über.

Die Darstellung geschah auf folgendem Weg:

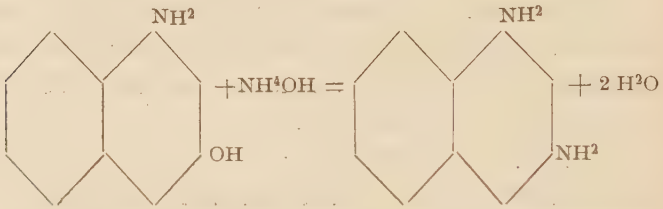
Amidonaphtol wird mit conc. Amoniak im geschlossenen Rohr im Schiessofen auf 150° 3 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre wird das Oel, welches sich beim Erhitzen gebildet hat, mit Aether extrahiert und etwas Natronlauge versetzt. Nach dem Abheben wird die ätherische Lösung mit conc. Salzsäure versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Nach dem Abgiessen des Aethers wird mit Natronlauge versetzt, wobei sich das Naphtylendiamin als Oel abscheidet, welches aber nach einiger Zeit erstarrt. Durch umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol erhält man das Naphtylendiamin

ganz rein. Es sind blätterige Krystalle, welche sich an der Luft etwas violett färben. Schmelzpunkt 96°.

Eine Analyse des Körpers ergab als Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:
0.1902 gr Substanz gaben bei 756mm Barometerstand und 18° ein Vol. v; 19 cbcm N.

Berechnet	Gefunden
$N = 17.7\%$	17.4%

Der Vorgang bei der Umwandlung von Amidonaphtol in Naphtylendiamin findet nach folgender Gleichung statt:



Von Salzen des Naphtylendiamins stellte ich dar:

1. Salzsaures Salz $C_{10}H_6(NH^2HCl)_2$: feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und unlöslich in Salzsäure.
2. Schwefelsaures Salz $C_{10}H_6(NH^2H^2SO^4)_2$: feine Nadeln, ebenfalls löslich in Wasser.

Von Derivaten stellte ich die Acetylverbindung her. Dieselbe erhielt ich durch Erhitzen des Naphtylendiamins mit Eisessig und Essigsäureanhydrit. Auf Zusatz von etwas Wasser schied sich die Acetylverbindung in feinen weissen Nadeln ab. Dieselben sind löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Eine Analyse der Verbindung $C_{10}H_6(NHC^2H^3O)_2$ ergab folgendes Resultat:

0.123 gr Substanz gaben:

0.0690 gr H^2O; 0.316 gr CO^2

Berechnet	Gefunden
C = 69.4 %	70.0 %
H . 5.8 %	6.2 %

Farbenreaktionen des Naphtylendiamins.

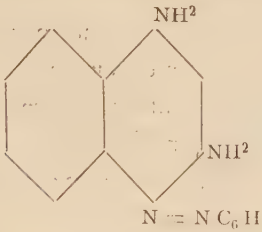
1. wässerige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt.
2. salzsaure Lösung wird von Eisenchlorid bräunlich gefärbt, heim Erwärmen bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag.

Naphtylendiamin combinirt mit Diazosulfanilsäure:

1. in alkalischer Lösung orangrot,
2. in saurer Lösung gelb.

Naphtylendiamin combinirt mit Diazobenzolchlorid liefert einen auf Baumwolle ausgefärbten braungelben Farbstoff. Das salzsaure Salz bildet dunkelblau schillernde Nadeln.

Die Constitution des Farbstoffes ist folgende:

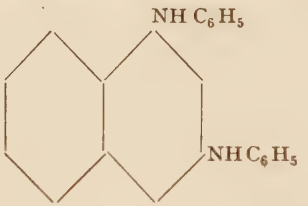


Durch Einwirkung von überschüssigem Anilin auf die 1.3 Naphtylaminsulfosäure erhielt ich das 1.3 Naphtylamindianilid und zwar auf folgendem Weg:

30 gr Naphtylaminsulfosäure werden mit 100 gr Anilin erhitzt und zwar auf 160—170° 2 Stunden lang

auf dem Sandbad. Alsdann wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und dann erkalten lassen. Dabei scheidet sich eine schwarze harzige Masse ab; dieselbe wird in wenig Alkohol gelöst, die Lösung mit Benzol und Wasser versetzt, umgeschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Nachdem man nun das Benzol abgehoben hat, wird dasselbe abdestilliert und die harzige Masse welche zurückbleibt im Vaccum überfractionirt.

Nach diesem wird nun die so erhaltene Masse in wenig Alkohol gelöst und mit conc. Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure Salz in gelben Krystallen abscheidet; dieselben sind leicht löslich in Alkohol. Da die freie Base, deren Constitution folgende ist:



nicht krystallisiert, sondern eine harzige durchscheinende Masse ist, so musste ich, um eine Analyse ausführen zu können, das Platindoppelsalz
$(C_{10}H_6NH\,C_6H_5)_2PtCl_4$ herstellen.

Eine Analyse des Doppelsalzes ergab folgendes Resultat:

0.2592 gr Substanz gaben: 0,0468 Pt

Berechnet	Gefunden
Pt = 18.8 %	18.05 %

Tabelle der in der Arbeit vorkommenden Körper.

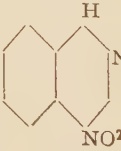
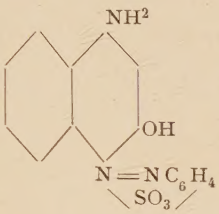
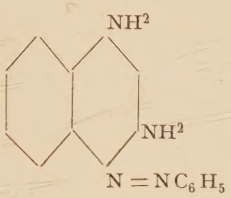
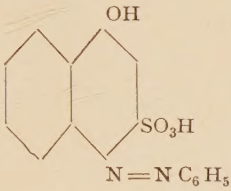
Namen	Constitutionsformel	Schmelzpunkt
Meta Amidonaphtol		zersetzt sich bei 185°
Acetylverbindung		179°
Meta Naphtylendiamin		96°
Acetylverbindung		263°
Dinitroacetnaphtalid		247°
Dinitronaphtylamin		255°
Diazoanhydrid aus Dinitronaphtylamins.		zersetzt sich bei 136°
Dinitronaphtalin		144°
MetaNaphtylendianilid		—

Tabelle der in der Arbeit vorkommenden Farbstoffe.

Combination von	Constitutionsformel	auf Wolle ausgefärbt.
Meta Amidonaphtol und Diazobenzolsulfosäure		oranggelb
Meta Naphtylendiamin mit Diazobenzolchlorid		braungelb
Meta Naphtolsulfosäure mit Diazobenzolchlorid		rot